# Film-forming coating agents

Publication number: DE1169064

Publication date:

1964-04-30

Inventor:

ZOEBELEIN DR HANS; DOHR DR MANFRED

Applicant:

HENKEL & CIE GMBH

Classification:

- international:

A61K8/04; A61K8/81; A61Q5/06; C09D133/26; C11D17/00; A61K8/04; A61K8/72; A61Q5/06;

C09D133/24; C11D17/00;

- European:

A61K8/04F; A61K8/81K6; A61Q5/06; C09D133/26;

C11D17/00D

**Application number:** DE1960H039372 19600507 **Priority number(s):** DE1960H039372 19600507

Also published as:

NL263645 (A) GB901709 (A) ---CH467811 (A5)

BE601265 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE1169064
Abstract of corresponding document: **GB901709** 

Articles are coated with a film-forming agent comprising a solution in an aliphatic alcohol and/or water of a copolymer of acrylamide and one or more N-alkylacrylamides containing 1 or 2 alkyl groups containing a total of 2 to 6 carbon atoms, especially N-tert.-butylacrylamide. The following applications are described: (1) a solution of the coplymer, e.g. in ethanol, is applied to a metal body, e.g. an iron sheet, a machine part or a complete car, the solution containing, if desired, corrosion inhibitors such as dicyclohexylammonium nitrite, sodium benzoate, thiourea and substituted thioureas, the resulting coating being removable with aqueous detergent solutions; and (2) tablets of washing agents are coated with an alcoholic solution of the copolymer, an exemplified washing agent consisting of tetrapropylbenzene sulphonate, soap, the addition product of ethylene oxide and nonyl phenol, carboxymethyl cellulose, perborate, sodium tripolyphosphate, waterglass, sodium sulphate and water ALSO: A film-forming coating agent comprises a solution in an aliphatic alcohol and/or water of a copolymer of acrylamide and one or more N-alkylacrylamides containing 1 or 2 alkyl groups containing a total of 2 to 6 carbon atoms. especially N-tert.-butylacrylamide. Aliphatic alcohols specified are ethanol and isopropanol. The coating agents may be applied in the following ways: (1) a solution of the copolymer in an alcohol is dissolved in a halogenated hydrocarbon, e.g. methylene chloride or a fluorochlorohydrocarbon, and packed in an aerosol spray capsule for use as a hair fixative; (2) an alcoholic solution of the copolymer is used to coat hygroscopic substances, e.g. washing agents; (3) a solution of the copolymer, e.g. in ethanol, is applied to a metal, e.g. steel, surface, the solution containing, if desired, corrosion inhibitors such as dicyclohexylammonium nitrite, thiourea or substituted thioureas p and sodium benzoate; and (4) an aqueous solution of the copolymer is used to coat tablets of nigrosin.ALSO:Tablets of alcohol-soluble dyestuffs, e.g. nigrosin, are coated with a film-forming agent comprising an aqueous solution of a copolymer of acrylamide and one or more N-alkylacrylamides containing 1 or 2 alkyl groups which contain a total of 2 to 6 carbon atoms, especially N-tert.-butylacrylamide.ALSO:An aerosol spray hair fixative composition comprises an alcoholic solution of a copolymer of acrylamide and one or more N-alkyl substituted acrylamides containing 1 or 2 alkyl groups containing a total of 2 to 6 carbon atoms, e.g. Ntert.-butylacrylamide, together with a halogenated hydrocarbon, e.g. methylene chloride and dichlorodifluoromethane. Isopropanol is specified as a suitable solvent for the copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



**PATENTAMT** 

# AUSLEGESCHRIFT 1 169 064

Deutsche Kl.: 22h-3

Nummer:

1169064

C 09 d

Aktenzeichen:

Internat. Kl.:

H 39372 IV c/22 h

Anmeldetag:

7. Mai 1960

Auslegetag:

30. April 1964

Gegenstand der Erfindung sind durch Wasser leicht wieder entfernbare Filme bildende Überzugsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Mischpolymerisate aus Acrylamid und am Stickstoff mit niednigen Alkylresten substituierten Acrylamiden sowie als Lösungsmittel wasserhaltige niedrige Alkohole enthalten. Diese Überzugsmittel enthalten vorteilhaft Mischpolymerisate aus Acrylamid und N-Butylacrylamid, insbesondere N-tert.-Butylacrylamid. Zweckmäßig werden die Filme bildenden Überzugsmittel 10 unter Zusatz von Treibmitteln für Sprühdosen, z. B. von niederen Fluorkohlenwasserstoffen, verwendet.

Vorteilhaft werden solche N-substituierten Acrylamide verwendet, deren Alkylrest 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält. Als Substituenten kommen bei- 15 spielsweise die folgenden in Frage: n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl, Diäthyl, Methylpropyl u. a. m. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischpolymerisate können auch mehrere der genannten N-substituierten 20 Acrylamide enthalten.

Das Mengenverhältnis von unsubstituiertem zu substituiertem Acrylamid in den Copolymerisaten hängt von dem vorgesehenen Verwendungszweck und der Konstitution des substituierten Acrylamids ab. 25 Durch einfache Versuche ist es ohne Schwierigkeiten möglich, ein Produkt mit den jeweils gewünschten Löslichkeits- und sonstigen Eigenschaften herzustellen. Besonders günstige filmbildende Eigenschaften weisen Mischpolymerisate aus Acrylamid und 30 zusatz auch unterbleiben. N-tert.-Butylacrylamid auf, bei denen das Verhältnis von unsubstituiertem zu substituiertem Acrylamid 1:1 bis 3:7 beträgt. Es ist aber auch möglich, Mischpolymerisate mit höheren Anteilen an substituiertem Acrylamid zu verwenden.

Die genannten Mischpolymerisate eignen sich zur Herstellung von Überzügen für verschiedene Zwecke sowohl für starre wie für flexible Gebilde. Sie bilden klare, nahezu farblose Filme von gutem Zusammenhalt, welche keine »kristallin« erscheinenden Anteile 40 aufweisen und daher nicht schuppig wirken. Der gebildete Film ist nicht hygroskopisch und erweicht auch in feuchter Atmosphäre kaum.

Trotzdem zeigen die aus den genannten Mischpolymerisaten hergestellten Filme eine hinreichende 45 Wasserlöslichkeit bzw. bei höheren Anteilen von substituierten Acrylamiden, wie tert.-Butylacrylamid, eine gute Emulgierbarkeit in Wasser, so daß sich die Überzüge leicht wieder entfernen lassen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwen- 50 deten Produkte ist die Mischbarkeit ihrer Lösungen in niederen aliphatischen Alkoholen mit HalogenDurch Wasser leicht wieder entfernbare Filme bildende Überzugsmittel

Anmelder:

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, Henkelstr. 67

Als Erfinder benannt:

Dr. Hans Zoebelein, Düsseldorf-Eller,

Dr. Manfred Dohr, Düsseldorf

kohlenwasserstoffen, z.B. Methylenchlorid und niederen Fluorchlorkohlenwasserstoffen. Die genannte Eigenschaft macht die Verwendung der Lösungen in Aerosolsprühdosen möglich. Bei der Herstellung der alkoholischen Lösungen für diesen Zweck ist zu beachten, daß meist kleine Mengen Wasser zuzusetzen sind, um eine homogene Lösung des Mischpolymerisats in Athylalkohol oder Isopropylalkohol zu erreichen. Es soll aber nur so viel Wasser beigegeben werden, daß eben eine gute Löslichkeit erreicht wird, damit nicht beim Versetzen mit dem Treibmittel für die Sprühdose eine Wasserabscheidung erfolgt. Bei höheren Anteilen an N-substituiertem Acrylamid, z. B. Butylacrylamid, kann der Wasser-

## Beispiel 1

Die Herstellung der Mischpolymerisate erfolgt in

folgender, hier nicht beanspruchter Weise:

Eine Lösung von 15 g Acrylamid und 0,09 g Natriumpyrosulfit in 220 ccm Wasser und eine Lösung von 30 g N-tert.-Butylacrylamid in 165 ccm Aceton werden vereinigt und durch Zusatz von 0,09 g Ammoniumpersulfat in 20 ccm Wasser innerhalb von 3 Stunden bei 40° C polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wurde durch Walzentrocknung ein helles Pulver mit einem K-Wert von 84 erhalten. 16 g des Trockenproduktes wurden unter Rühren in 170 ccm Isopropanol suspendiert und dazu 14 ccm Wasser gegeben. Nach kurzer Zeit entstand eine homogene, stark viskose Lösung.

4 g dieser Lösung wurden zusammen mit 35,5 g Alkohol unter Zusatz von 0,5 g Parfüm mit 60 g Dichlordifluormethan in eine Aerosolsprühdose abgefüllt. Beim Versprühen lieferte die Lösung einen wasserlöslichen, klaren Film von ausgezeichnetem Zusammenhalt. Auch in feuchter Atmosphäre wurde dieser Film nicht unansehnlich und klebrig. Mit Wasser ließ er sich dagegen leicht wieder entfernen.

#### Beispiel 2

15 g Acrylamid und 15 g N-tert.-Butylacrylamid wurden in einem Gemisch von 165 ccm Wasser und 50 g Aceton gelöst und bei 60°C mit einer Lösung von 0,025 g Kaliumpersulfat in 30 ccm Wasser versetzt. Nach 2stündiger Polymerisation wurde durch Trocknen der erhaltenen Lösung auf einer beheizten 10 Walze ein leichtes, helles Pulver erhalten.

Von diesem Produkt wurden 20 g in 250 ccm 90% igem Athanol gelöst. In die Lösung wurden Waschmitteltabletten von 50 g Gewicht der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung eingetaucht und an der Luft getrocknet.

merisat bei Zugabe von Alkohol aus.

Demgegenüber weisen die erfindungsgemäß als Filmbildner in wiederabwaschbaren bzw. abspülbaren Überzugsmitteln zu verwendenden Mischpolymerisate wesentliche Vorteile auf. Während nämlich die vor-

Tablettenmischung

Tetrapropylbenzolsulfonat	5%
Perborat	20 %.
Äthylenoxyd-Anlagerungsprodukte	
an Nonylphenol	20/0
Seife	10º/ø
Natriumtripolyphosphat	45 º/o
Carboxymethylcellulose	$1^{0/0}$
Wasserglas	10/0
Natriumsulfat	11º/o
Wasser	5%

Diese mit einer Schicht des Mischpolymerisats aus gleichen Teilen Acrylamid und N-tert.-Butylacrylamid überzogenen Tabletten blieben auch nach 10wöchiger Lagerung in feuchter Atmosphäre bei 30°C trocken und ansehnlich. Beim Einwerfen in leicht bewegtes Wasser lösten sich die Tabletten rasch auf.

# Beispiel 3

Eine Lösung von 30 g Acrylamid und 70 g N-tert.-Butylacrylamid in 650 ccm Wasser und 300 g Aceton wurde bei 40°C unter Zusatz von 0,1 g Natrium-pyrosulfit und 1,3 g Ammoniumpersulfat in üblicher Weise mischpolymerisiert und die erhaltene Lösung nach 6 Stunden auf einem beheizten Band zu einem lockeren hellen Pulver getrocknet. Von dem Reaktionsprodukt wurde unter Zusatz von 5% Thioharnstoff, bezogen auf das Mischpolymerisat, eine 4% jee Lösung in 95% jeem Athanol hergestellt.

In die Lösung wurden Eisenbleche von 4·12 cm eingetaucht und an der Luft getrocknet. Die Bleche wurden 12 Wochen bei 25° C in feuchter Atmosphäre 50 dere S. 13.

aufbewahrt. Nach dieser Zeit waren die Bleche blank. Der Film des Mischpolymerisats wurde mit einer 1% igen 40° C warmen Lösung eines technischen Alkylbenzolsulfonats abgewaschen, was ohne Schwierigkeiten möglich war.

Man hat schon Polyacrylamid als Bestandteil von Überzugsmitteln vorgeschlagen. Weiter sind Mischpolymerisate aus Acrylamid und Methacrylamid bekannt ebenso wie ihre Eigenschaft, klare, farblose Filme zu bilden. Sie sind jedoch nur in Wasser löslich. Aus den wäßrigen Lösungen fällt das Mischpolymerisat bei Zugabe von Alkohol aus.

Demgegenüber weisen die erfindungsgemäß als Filmbildner in wiederabwaschbaren bzw. abspülbaren Überzugsmitteln zu verwendenden Mischpolymerisate wesentliche Vorteile auf. Während nämlich die vorbekannten Filmbildner nur in Form wäßriger bzw. überwiegend Wasser enthaltender Lösungen aufgetragen werden können, sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischpolymerisate in beliebigen Gemischen aus Wasser und wassermischbaren Alkoholen auftragbar. Ferner lassen sie sich mit Wasser und mit beliebigen Gemischen aus Wasser und Alkohol wieder abspülen bzw. abwaschen.

## Patentansprüche:

- 1. Durch Wasser leicht wieder entfernbare Filme bildende Überzugsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mischpolymerisate aus Acrylamid und am Stickstoff mit niedrigen Alkylresten substituierten Acrylamiden sowie als Lösungsmittel wasserhaltige niedrige Alkohole enthalten.
- 2. Durch Wasser leicht wieder entfernbare Filme bildende Überzugsmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischpolymerisaten aus Acrylamid und N-Butylacrylamid, insbesondere N-tert,-Butylacrylamid.
- 3. Durch Wasser leicht wieder entfernbare Filme bildende Überzugsmittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch den Zusatz von Treibmitteln für Sprühdosen, z.B. von niederen Fluorkohlenwasserstoffen.

In Betracht gezogene Druckschriften: Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 006 151; deutsche Patentschrift Nr. 964 902;

Prospekt der Fa. American Cyanamid Comp., New York, über Polyacrylamid, Juni 1955, insbesondere S 13